

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
24. März 2005 (24.03.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/026101 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C07C 209/48**,
211/27
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/009882
- (22) Internationales Anmeldedatum:
4. September 2004 (04.09.2004)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
10341615.3 10. September 2003 (10.09.2003) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **WENZ, Kirsten**

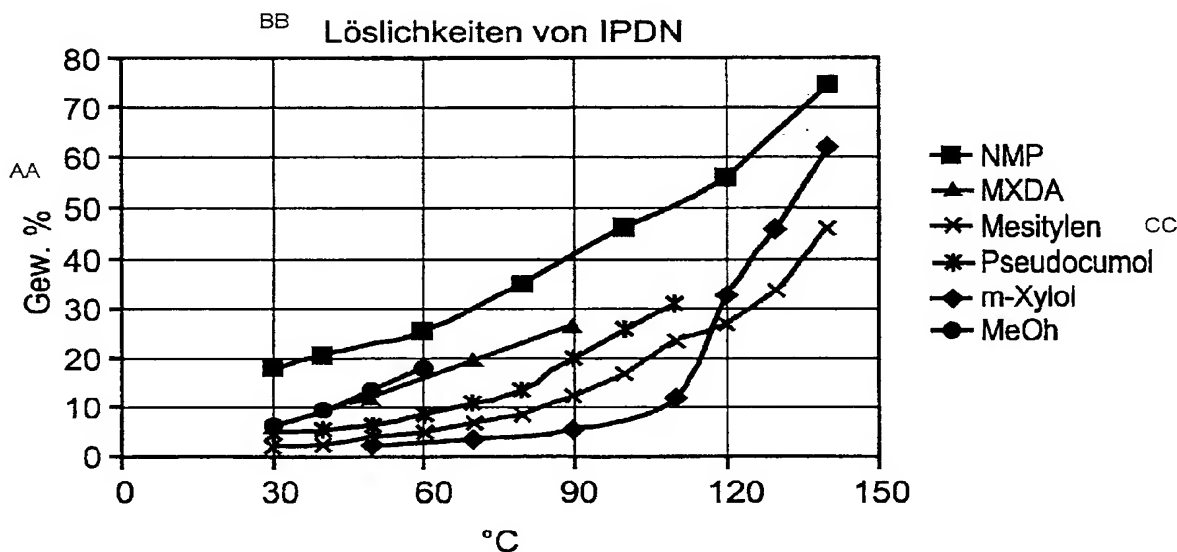
[DE/DE]; S 6, 29, 68161 Mannheim (DE). **JOURDAN, Sabine** [DE/DE]; Meerwiesenstrasse 25, 68163 Mannheim (DE). **HUGO, Randolph** [DE/DE]; Martin-Luther-Str. 7, 67246 Dirmstein (DE). **MELDER, Johann-Peter** [DE/DE]; Fichtenstr. 2, 67459 Böhl-Iggelheim (DE). **PREISS, Thomas** [DE/DE]; Schlagweg 18, 67256 Weisenheim (DE).

- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING XYLYLENEDIAMINE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON XYLYLENDIAMIN



AA... % BY WEIGHT
BB... SOLUBILITIES OF IPDN
CC... MESITYLENE

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing xylylenediamine by hydrogenating phthalodinitrile in the presence of a heterogeneous catalyst, whereby the hydrogenation is carried out in the presence of N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) serving as solvent.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) **Zusammenfassung:** Verfahren zur Herstellung von Xylylendiamin durch Hydrierung von Phthalodinitril in Gegenwart eines Heterogenkatalysators, wobei die Hydrierung in Gegenwart von N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) als Lösungsmittel durchgeführt wird.

Verfahren zur Herstellung von Xylylendiamin

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Xylylendiamin durch Hydrierung von Phthalodinitril in Gegenwart eines Heterogenkatalysators.

Xylylendiamin (Bis(aminomethyl)benzol) ist ein nützlicher Ausgangsstoff, z.B. für die Synthese von Polyamiden, Epoxyhärtern oder als Zwischenstufe zur Herstellung von
10 Isocyanaten.

Die Synthese von Xylylendiamin durch Hydrierung von Phthalodinitril ist bekannt.

- 15 Die Bezeichnung „Xylylendiamin“ (XDA) umfasst die drei Isomere ortho-Xylylendiamin, meta-Xylylendiamin (MXDA) und para-Xylylendiamin.

Der Begriff „Phthalodinitril“ (PDN) umfasst die drei Isomere 1,2-Dicyanbenzol = o-Phthalodinitril, 1,3-Dicyanbenzol = Isophthalodinitril = IPDN und 1,4-Dicyanbenzol = Terephthalodinitril.
20

Die Phthalodinitrile sind Feststoffe (z.B. schmilzt Isophthalodinitril (IPDN) bei 161°C) und weisen relativ schlechte Löslichkeiten in organischen Lösungsmitteln auf.

- 25 Als Lösungsmittel für die Hydrierung von Nitrilen zu primären Aminen werden in der Literatur hauptsächlich Alkohole und cyclische Ether gelehrt.

EP-A1-1 209 146 (BASF AG) betrifft ein Verfahren zur Hydrierung von Nitrilen zu primären Aminen an spezifischen Raney-Katalysatoren. Als Lösungsmittel werden Alkohole, Amine, Amide wie NMP und Dimethylformamid (DMF), Ether und Ester genannt.
30

WO-A-98/09947 (Du Pont) beschreibt die Hydrierung von 2-Methylglutaronitril in Gegenwart zahlreicher möglicher Lösungsmittel, u.a. NMP (vgl. Anspruch 2).

- 35 Als Lösungsmittel für die Hydrierung von PDN werden z.B. in JP-A-2002 205980, WO-A-2000/046179, JP-A-54 041 804 und JP-B-54 037 593 Alkohole, insbesondere Methanol, beschrieben.

Nachteilig am Einsatz von Methanol (Löslichkeit von IPDN bei 60°C: 18 Gew.-%) ist, dass methyliertes XDA als Nebenprodukt auftritt.
40

CN-A-1 285 343 (Derwent Abstract WP2001317563) (China Petrochem. Corp.) beschreibt den Einsatz von Aminen als Lösungsmittel für die Hydrierung von PDN.

US-A-4,482,741 (UOP) beschreibt den Einsatz von MXDA als Lösungsmittel.

In MXDA beträgt die Löslichkeit von IPDN bei 70°C ca. 20 Gew.-%.

- 5 EP-A-538 865 und US 4,247,478 lehren die Verwendung von Ethern, wie Dioxan, THF und Diglyme, als Lösungsmittel für die Hydrierung von PDN.

In THF ist die Löslichkeit von IPDN mit knapp 19 Gew.-% bei 60°C zwar befriedigend, nachteilig an Ethern als Lösungsmittel ist jedoch deren Neigung zur Bildung von unerwünschten Peroxiden.

10

EP-A2-1 193 247 und EP-A1-1 279 661 (beide Mitsubishi Gas Chem. Comp.) betreffen ein Verfahren zur Reinigung von Isophthalodinitril (IPDN) bzw. ein Verfahren zur Herstellung von reinem XDA.

15

EP-A2-1 193 247 offenbart die Hydrierung von IPDN in Gegenwart von NH₃ und einem Lösungsmittel (vgl. Figur 1).

20

In EP-A1-1 279 661 werden als Lösungsmittel für die Hydrierung aromatische Kohlenwasserstoffe und gesättigte Kohlenwasserstoffe offenbart (Spalte 7, Absatz [0038]).

25

EP-A2-1 193 244 (Mitsubishi Gas Chem. Comp.) beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von XDA durch Hydrierung von Phthalodinitril, welches in einem C₆-C₁₂ aromatischen Kohlenwasserstoff, wie Xylol, Mesitylen und Pseudocumol, gelöst ist (Spalten 5-6, Absatz [0027] und [0028]; Spalte 6, Absatz [0032]).

Nachteilig an Lösungsmitteln wie m-Xylol, Mesitylen und Pseudocumol ist deren geringes Lösungsvermögen für Phthalodinitril, insbesondere IPDN:

30

In m-Xylol und Mesitylen ist IPDN bei z.B. 60°C zu weniger als 5 Gew.-% und in Pseudocumol zu 8,5 Gew.-% löslich. Vergleiche Beispiel 4 (unten).

35

US-A-3,069,469 (California Research Corp.) lehrt als Lösungsmittel zur Hydrierung von aromatischen Nitrilen, wie PDN, aromatische Kohlenwasserstoffe, Xylol, Dioxan und aliphatische Alkohole.

40

DE-A-21 64 169 (Mitsubishi Gas Chem. Comp.) beschreibt auf Seite 6, letzter Absatz, die Hydrierung von IPDN zu MXDA in Gegenwart eines Ni- und/oder Co-Katalysators in Ammoniak als Lösungsmittel.

Auch GB-A-852,972 (Äquivalent: DE-A-11 19 285) (BASF AG) offenbart die Verwendung von Ammoniak als Lösungsmittel in der Hydrierung von PDN.

5 Die Handhabung von flüssigem Ammoniak als Lösungsmittel und Lösungen in Ammoniak erfordert spezielle Druckapparaturen, die nicht immer bereitstehen.

10 Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung von hoch reinem Xylylendiamin, insbesondere meta-Xylylendiamin, mit hoher Ausbeute und Raum-Zeit-Ausbeute (RZA) aufzufinden, welches bei mit den Verfahren des Stands der Technik vergleichbaren Durchsätzen aufgrund verringerter Lösungsmittelströme, inkl. Rückführströme, verkleinerte Apparate und Maschinen ermöglicht.

15 Erfindungsgemäß wurde erkannt, dass die sich aus dem Stand der Technik ergebenden Nachteile durch den Einsatz von NMP als Lösungsmittel behoben werden können. In NMP wurde eine Löslichkeit für IPDN von 26 Gew.-% bei 60°C gefunden. Vergleiche Beispiel 4 (unten).

20 Außerdem wurde gefunden, dass Lösungen von PDN, insbesondere IPDN, in NMP besonders thermostabil sind (z.B. bei Temperaturen im Bereich von 60 bis 200°C über einen Zeitraum von 11 Stunden).

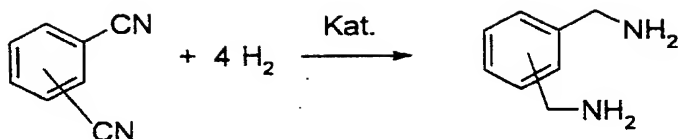
25 Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von Xylylendiamin durch Hydrierung von Phthalodinitril in Gegenwart eines Heterogenkatalysators gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass die Hydrierung in Gegenwart von N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) als Lösungsmittel durchgeführt wird.

30 Bevorzugt findet das erfindungsgemäße Verfahren Anwendung zur Herstellung von meta-Xylylendiamin (MXDA) durch Hydrierung von Isophthalodinitril (IPDN).

35 Das im Verfahren als Edukt eingesetzte PDN kann in einer vorherigen Stufe durch Ammonoxidation des entsprechenden Xylol-Isomers synthetisiert werden. Solche Syntheseverfahren sind z.B. in den BASF-Patentanmeldungen EP-A-767 165, EP-A-699 476, EP-A-222 249, DE-A-35 40 517 und DE-A-37 00 710, in den eingangs erwähnten Anmeldungen EP-A2-1 193 247, EP-A1-1 279 661 und EP-A2-1 193 244 (alle Mitsubishi Gas Chem. Comp.) sowie in den fünf parallelen BASF-Patentanmeldungen zur Herstellung von XDA mit gleichem Anmeldetag beschrieben.

40 Das erfindungsgemäße Verfahren lässt sich wie folgt ausführen:

Für die Hydrierung des Phthalodinitrils zum entsprechenden Xylylendiamin (o-, m- bzw. p-Xylylendiamin) nach der Gleichung



- 5 wird das PDN in NMP gelöst. Zur Erhöhung der Geschwindigkeit des Auflörens und/oder zur Erhöhung der Menge an gelöstem PDN kann der Lösungsvorgang bei erhöhter Temperatur, z.B. bei 50 bis 145°C, erfolgen.

- 10 Auch kann eine Lösung von PDN in NMP, die in einem Quench-Schritt bei der Ammonoxidation des entsprechenden Xylol-Isomers erhalten wurde, im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden.

Bevorzugt werden im erfindungsgemäßen Verfahren 15 bis 75 Gew.-%ige, insbesondere 20 bis 50 Gew.-%ige, Lösungen von PDN, besonders IPDN, in NMP eingesetzt.

- 15 Zur Herstellung der Lösung wird im allgemeinen technisches NMP mit einer Reinheit > 99 Gew.-%, insbesondere > 99,5 Gew.-%, eingesetzt.

- 20 Bevorzugt kann aus dem Verfahren zurückgewonnenes NMP eingesetzt werden. Hier kann die Reinheit des NMPs auch ≤99 Gew.-%, z.B. 90-98 Gew.-%, betragen, insbesondere dann, wenn es sich nicht um verfahrensfremde Substanzen (also u.a. um Wasser, Ammoniak, o-, m- oder p-Methyl-benzylamin, Benzylamin, Xylylendiamin) als Verunreinigungen handelt.

- 25 Für die Hydrierung des Phthalodinitrils zum entsprechenden Xylylendiamin (o-, m- bzw. p-Xylylendiamin) wird der Lösung besonders bevorzugt Ammoniak, bevorzugt in flüssiger Form, zugefügt.

- 30 Das Gewichtsverhältnis im Frischzulauf von Dinitril zu Ammoniak beträgt hierbei im allgemeinen 1 : 0,15 bis 1 : 15, vorzugsweise 1 : 0,5 bis 1 : 10, insbesondere 1 : 1 bis 1 : 5.

- 35 Für die Hydrierung können die dem Fachmann für diese Umsetzung bekannten Katalysatoren und Reaktoren (z.B. Festbett- oder Suspensionsfahrweise) sowie Verfahren (kontinuierlich, halbkontinuierlich (Semibatch), diskontinuierlich (Batch)) angewendet werden.

Bei der Katalysatorfestbettfahrweise ist sowohl die Sumpf- als auch die Rieselfahrweise möglich. Bevorzugt ist eine Rieselfahrweise.

Der Hydrierreaktor kann in geradem Durchgang gefahren werden. Alternativ ist auch eine Kreislauffahrweise möglich, bei der ein Teil des Reaktorausstrages an den Reaktoreingang zurückgeführt wird, bevorzugt ohne vorherige Aufarbeitung des Kreislaufstromes. Damit lässt sich eine optimale Verdünnung der Reaktionslösung erreichen, was sich günstig auf die Selektivität auswirkt. Insbesondere kann der Kreislaufstrom mittels eines externen Wärmeübertragers auf einfache und kostengünstige Weise gekühlt und somit die Reaktionswärme abgeführt werden. Der Reaktor lässt sich dadurch auch adiabatisch betreiben, wobei der Temperaturanstieg der Reaktionslösung durch den gekühlten Kreislaufstrom begrenzt werden kann. Da der Reaktor selbst dann nicht gekühlt werden muss, ist eine einfache und kostengünstige Bauform möglich. Eine Alternative stellt ein gekühlter Rohrbündelreaktor dar.

Als Katalysatoren können die im Stand der Technik bekannten Heterogenkatalysatoren zur Hydrierung von aromatischen Nitrilen eingesetzt werden.

Bevorzugt sind Katalysatoren, die Kobalt und/oder Nickel und/oder Eisen, als Vollkatalysator oder auf einem inerten Träger, enthalten.

Geeignete Katalysatoren sind beispielsweise Raney-Nickel, Raney-Cobalt, Co-Vollkontakt, Titan-dotiertes Cobalt auf Träger (JP-A-2002 205980), Ni auf SiO₂-Träger (WO-A-2000/046179), Co/Ti/Pd auf SiO₂-Träger (CN-A-1 285 343, CN-A-1 285 236) und Nickel und/oder Cobalt auf Zirkoniumdioxid-Träger (EP-A1-1 262 232).

Besonders bevorzugte Katalysatoren sind die in EP-A1-742 045 (BASF AG) offenbarten Cobalt-Vollkontakte, dotiert mit Mn, P, und Alkalimetall (Li, Na, K, Rb, Cs).

Die katalytisch aktive Masse dieser Katalysatoren besteht vor der Reduktion mit Wasserstoff aus 55 bis 98 Gew.-%, insbesondere 75 bis 95 Gew.-%, Cobalt, 0,2 bis 15 Gew.-% Phosphor, 0,2 bis 15 Gew.-% Mangan und 0,05 bis 5 Gew.-% Alkalimetall, insbesondere Natrium, jeweils berechnet als Oxid.

Die Reaktionstemperaturen der Hydrierung liegen im allgemeinen bei 40 bis 150°C, bevorzugt bei 40 bis 120°C.

Der Absolutdruck beträgt bei der Hydrierung im allgemeinen 40 bis 250 bar, bevorzugt 100 bis 210 bar.

Isolierung des XDAs:

Nach der Hydrierung wird das NMP und gegebenenfalls der eingesetzte Ammoniak abdestilliert.

Bevorzugt erfolgt eine Reinigung des Xylylendiamins durch Abdestillation leichtersiedender Nebenprodukte (bei gleichem Druck) über Kopf und destillativer Abtrennung von schwerersiedenden Verunreinigungen über Sumpf.

- 5 Besonders bevorzugt ist die Fahrweise, in der man nach der Hydrierung das NMP, gegebenenfalls Ammoniak sowie gegebenenfalls leichtsiedende Nebenprodukte über Kopf abdestilliert und danach schwerersiedende Verunreinigungen vom Xylylendiamin destillativ über Sumpf abtrennt.
- 10 In einer besonderen Ausführungsform kann die Abtrennung leichter- und schwerersiedender Nebenprodukte auch in einer Seitenabzugs- oder Trennwandkolonne erfolgen, wobei reines Xylylendiamin über einen flüssigen oder gasförmigen Seitenabzug gewonnen wird.
- 15 Je nach gewünschter Reinheit wird das Produkt (XDA) zusätzlich mit einem organischen Lösungsmittel, bevorzugt einem aliphatischen Kohlenwasserstoff, insbesondere einem cycloaliphatischen Kohlenwasserstoff, ganz besonders Cyclohexan oder Methylcyclohexan, extrahiert.
- 20 Diese Reinigung durch Extraktion kann z.B. gemäß DE-A-1 074 592 (BASF AG) erfolgen.

Beispiele

25 Beispiel 1

- Ein für die Sumpffahrweise geeigneter Reaktor mit einem Reaktorvolumen von 70 ml wurde mit einem Cobalt-Vollkontakt (dotiert mit Mn, P, Na), 4 mm Stränge, gefüllt. Am unteren Ende des Reaktors wurde eine 27 Gew.-%ige-Lösung (bei 60°C) von IPDN in
- 30 NMP eingeleitet. Wasserstoff und Ammoniak wurden ebenfalls von unten eingeleitet. Bei einem stündlichen Zulauf von 70 ml Dinitril-NMP-Lösung, 90 g Ammoniak pro Stunde, wurde ein Wasserstofffluss von 20 l/h (Volumenangabe unter Normalbedingungen) eingestellt. Der Reaktordruck betrug 190 bar (abs.). Man erhielt MXDA in 95 %iger Selektivität bei Vollumsatz des eingesetzten IPDNs.

35

Beispiel 2

- Ein für die Sumpffahrweise geeigneter Reaktor mit einem Reaktorvolumen von 70 ml wurde mit einem Cobalt-Vollkontakt (dotiert mit Mn, P, Na), 4 mm Stränge, gefüllt. Am
- 40 unteren Ende des Reaktors wurde eine 27 Gew.-%ige-Lösung (bei 60°C) von IPDN in

NMP bei 80°C eingeleitet. Wasserstoff und Ammoniak werden ebenfalls von unten eingeleitet. Bei einem stündlichen Zulauf von 70 ml Dinitril-NMP-Lösung, 54 g Ammoniak pro Stunde und einem Wasserstofffluss von 20 l/h (Volumenangabe unter Normalbedingungen) wurde bei einem Reaktordruck von 190 bar (abs.) ein Flüssigkeitsumlauf von 100 ml/h eingestellt. Man erhielt MXDA in 95 %iger Selektivität bei Vollumsatz des eingesetzten IPDNs.

Beispiel 3

Eine Mischung bestehend aus 15 Gew.-% IPDN und 85 Gew.-% NMP, die aus den reinen Komponenten zusammengemischt wurde, wurde in einem kontinuierlich betriebenen 70 ml-Rohrreaktor an einem Kobalt-Vollkontakt bei 80°C und 190 bar hydriert. Über den Katalysator wurden stündlich 140 g IPDN-Lösung sowie 72 g Ammoniak geleitet. Die Ausbeute an MXDA betrug 96 % bezogen auf eingesetztes IPDN.

Beispiel 4

Die in den o.g. Beispielen genannten Umsetzungen können auch in einem Rohrreaktor mit einem Volumen von 1 m³, adiabatisch und in Rieselfahrweise, unter Einsatz einer Lösung von IPDN in NMP (Konzentration: 27 Gew.-% bei 60°C), bei 50 bis 250 bar, einer Reaktionstemperatur von 60 bis 120°C, in Gegenwart von 10 bis 40 Moläquivalenten Frisch-NH₃ (pro mol IPDN), in Gegenwart von Co-, Fe- und/oder Ni-Katalysatoren, sowohl in Kreislauffahrweise als auch im geraden Durchgang durchgeführt werden.

Beispiel 5

Untersuchungen zur Löslichkeit von IPDN in verschiedenen Lösungsmitteln

Die Löslichkeit von IPDN in NMP beträgt bei 60°C ca. 26 Gew.-% und bei 90°C ca. 41 Gew.-%.

Pseudocumol erreicht bei 90°C lediglich eine Löslichkeit von 20 Gew.-% und Mesitylen lediglich von 12 Gew.-%.

Bei 60°C liegt die Löslichkeit von IPDN in Mesitylen oder Pseudocumol jeweils unter 10 Gew.-%.

Weitere Ergebnisse der Untersuchungen zur Löslichkeit von IPDN in verschiedenen Lösungsmitteln sind in der beigefügten Grafik dargestellt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Xylylendiamin durch Hydrierung von Phthalodinitril in Gegenwart eines Heterogenkatalysators, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrierung in Gegenwart von N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) als Lösungsmittel durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1 zur Herstellung von meta-Xylylendiamin durch Hydrierung von Isophthalodinitril.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass eine 15 bis 75 Gew.-%ige Lösung von Phthalodinitril in NMP eingesetzt wird.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrierung in Gegenwart von Ammoniak durchgeführt wird.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrierung bei Temperaturen von 40 bis 150°C durchgeführt wird.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrierung an einem Katalysator enthaltend Ni, Co und/oder Fe, als Vollkatalysator oder auf einem inerten Träger, durchgeführt wird.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrierung an einem Mangan-dotierten Cobalt-Vollkatalysator durchgeführt wird.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass nach der Hydrierung eine Reinigung des Xylylendiamins durch Abdestillation von NMP, gegebenenfalls Ammoniak sowie gegebenenfalls leichtersiedender Nebenprodukte über Kopf und destillativer Abtrennung von schwerersiedenden Verunreinigungen über Sumpf erfolgt.
9. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass das Xylylendiamin nach der Destillation zur weiteren Reinigung mit einem organischen Lösungsmittel extrahiert wird.
10. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass man zur Extraktion Cyclohexan oder Methylcyclohexan verwendet.

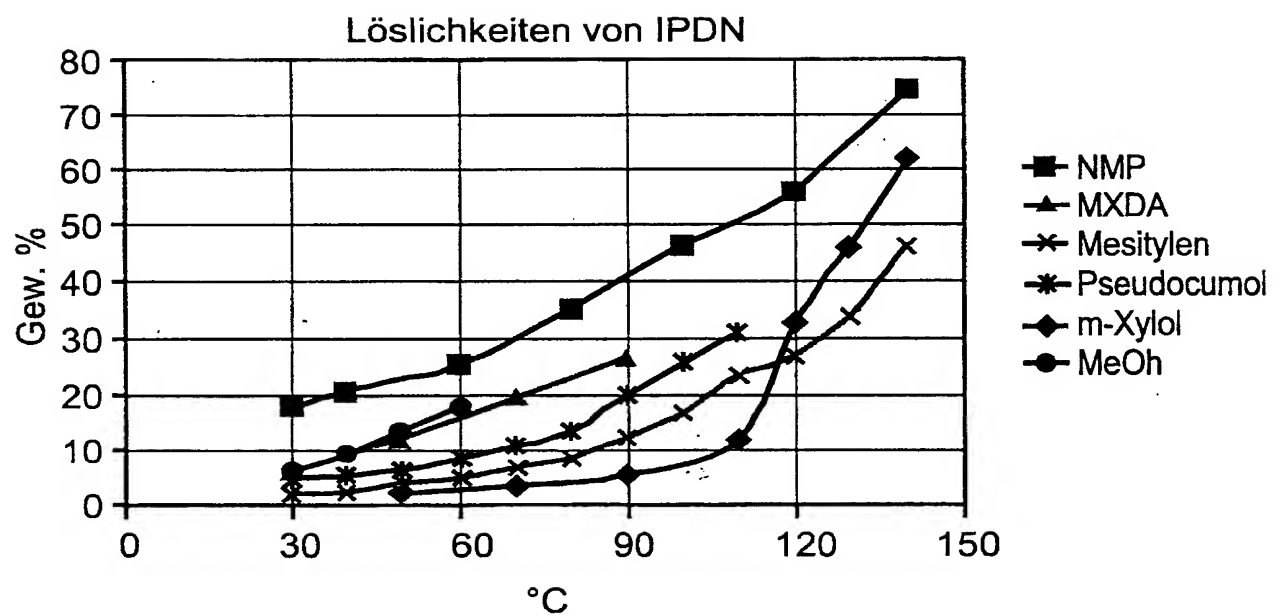


Fig. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP2004/009882

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C209/48 C07C211/27

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	GB 1 164 354 A (TOYO RAYON KABUSHIKI KAISHA) 17 September 1969 (1969-09-17) page 6; example 8 page 4, column 1, lines 21-39	1-10
Y	EP 1 279 661 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO) 29 January 2003 (2003-01-29) cited in the application page 5, column 7, lines 36-40, paragraph 38; claim 6	1-10
Y	EP 1 209 146 A (BASF AG) 29 May 2002 (2002-05-29) page 4, lines 40-45; claims 1,4,5	1-10
Y	EP 0 424 738 A (BASF AG) 2 May 1991 (1991-05-02) page 3, lines 12-14	1-10
	-/--	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 November 2004

Date of mailing of the international search report

30/11/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kiernan, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP2004/009882

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4 539 189 A (LUCE MARK C ET AL) 3 September 1985 (1985-09-03) column 2, lines 60-66; claims 1,8,9 column 3, lines 22,23 -----	1-10
Y	GB 1 385 418 A (DYNAMIT NOBEL AG) 26 February 1975 (1975-02-26) claims 1,4; examples 1-3 -----	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP2004/009882

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 1164354	A	17-09-1969	BE 700877 A FR 1530809 A	18-12-1967 28-06-1968
EP 1279661	A	29-01-2003	JP 2003026639 A CN 1397543 A DE 60201480 D1 EP 1279661 A1 US 2003013917 A1	29-01-2003 19-02-2003 11-11-2004 29-01-2003 16-01-2003
EP 1209146	A	29-05-2002	DE 10056840 A1 AT 270264 T DE 50102724 D1 EP 1209146 A1 JP 2002201163 A US 2002058842 A1	23-05-2002 15-07-2004 05-08-2004 29-05-2002 16-07-2002 16-05-2002
EP 0424738	A	02-05-1991	DE 3935112 A1 DE 59004399 D1 EP 0424738 A2 ES 2062247 T3 JP 3151351 A US 5132427 A	25-04-1991 10-03-1994 02-05-1991 16-12-1994 27-06-1991 21-07-1992
US 4539189	A	03-09-1985	AU 568913 B2 AU 3889785 A DE 3590018 T WO 8503282 A1 US 4647397 A	14-01-1988 09-08-1985 26-06-1986 01-08-1985 03-03-1987
GB 1385418	A	26-02-1975	DE 2153693 A1 CH 582156 A5 FR 2159038 A5 US 3878211 A	03-05-1973 30-11-1976 15-06-1973 15-04-1975

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP2004/009882

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07C209/48 C07C211/27

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	GB 1 164 354 A (TOYO RAYON KABUSHIKI KAISHA) 17. September 1969 (1969-09-17) Seite 6; Beispiel 8 Seite 4, Spalte 1, Zeilen 21-39	1-10
Y	EP 1 279 661 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO) 29. Januar 2003 (2003-01-29) in der Anmeldung erwähnt Seite 5, Spalte 7, Zeilen 36-40, Absatz 38; Anspruch 6	1-10
Y	EP 1 209 146 A (BASF AG) 29. Mai 2002 (2002-05-29) Seite 4, Zeilen 40-45; Ansprüche 1,4,5	1-10
Y	EP 0 424 738 A (BASF AG) 2. Mai 1991 (1991-05-02) Seite 3, Zeilen 12-14	1-10
	-/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

23. November 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

30/11/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kiernan, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP2004/009882

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 4 539 189 A (LUCE MARK C ET AL) 3. September 1985 (1985-09-03) Spalte 2, Zeilen 60-66; Ansprüche 1,8,9 Spalte 3, Zeilen 22,23 -----	1-10
Y	GB 1 385 418 A (DYNAMIT NOBEL AG) 26. Februar 1975 (1975-02-26) Ansprüche 1,4; Beispiele 1-3 -----	1-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP2004/009882

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
GB 1164354	A	17-09-1969	BE	700877 A	18-12-1967
			FR	1530809 A	28-06-1968
EP 1279661	A	29-01-2003	JP	2003026639 A	29-01-2003
			CN	1397543 A	19-02-2003
			DE	60201480 D1	11-11-2004
			EP	1279661 A1	29-01-2003
			US	2003013917 A1	16-01-2003
EP 1209146	A	29-05-2002	DE	10056840 A1	23-05-2002
			AT	270264 T	15-07-2004
			DE	50102724 D1	05-08-2004
			EP	1209146 A1	29-05-2002
			JP	2002201163 A	16-07-2002
			US	2002058842 A1	16-05-2002
EP 0424738	A	02-05-1991	DE	3935112 A1	25-04-1991
			DE	59004399 D1	10-03-1994
			EP	0424738 A2	02-05-1991
			ES	2062247 T3	16-12-1994
			JP	3151351 A	27-06-1991
			US	5132427 A	21-07-1992
US 4539189	A	03-09-1985	AU	568913 B2	14-01-1988
			AU	3889785 A	09-08-1985
			DE	3590018 T	26-06-1986
			WO	8503282 A1	01-08-1985
			US	4647397 A	03-03-1987
GB 1385418	A	26-02-1975	DE	2153693 A1	03-05-1973
			CH	582156 A5	30-11-1976
			FR	2159038 A5	15-06-1973
			US	3878211 A	15-04-1975

